

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-292812

(43)Date of publication of application : 16.10.1992

(51)Int.Cl.

H01B 13/00
C01G 29/00
C04B 35/00
// H01B 12/04

(21)Application number : 03-056687

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 20.03.1991

(72)Inventor : KATO TAKESHI
SATO KENICHI

(54) MANUFACTURE OF BISMUTH-BASED OXIDE SUPERCONDUCTIVE WIRE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a bismuth-based oxide superconductive wire having high critical current density and critical current while lessening the production of non-superconductive phase.

CONSTITUTION: A superconductive wire manufacturing method involves the steps of filling a metal sheath with bismuth-based oxide superconductor or its raw material powder, plastic-processing the metal sheath filled with the powder to make it a wire, carrying out primary heating the resulting wire, carrying out plastic process or pressing process of the wire after the heating process, carrying out secondary heating the processed wire, and powder having composition ratio of (Bi+Pb):Sr:Ca:Cu:2.2:2.2:3 with $\pm 5\%$ allowances respectively and $0.3 \leq \text{Pb} \leq 0.4$ is used as the powder with which the sheath is filled.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998.2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-292812

(43) 公開日 平成4年(1992)10月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	8936-5G		
C 0 1 G 29/00	Z A A	7158-4G		
C 0 4 B 35/00	Z A A	8924-4G		
/ H 0 1 B 12/04	Z A A	8936-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-56687

(22) 出願日 平成3年(1991)3月20日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 加藤 武志

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 佐藤 謙一

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外4名)

(54) 【発明の名称】 ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 非超電導相の生成を少なくし、高い臨界電流密度および臨界電流を示すビスマス系酸化物超電導線材を製造する。

【構成】 ビスマス系酸化物超電導体またはその原料も粉末を金属シースに充填するステップと、粉末を充填した金属シースを塑性加工して線材化するステップと、この製材を1次熱処理するステップと、熱処理後の線材を塑性加工または押圧加工するステップと、加工後の線材を2次処理するステップとを備え、組成比が $B1 + Pb : Sr : Ca : Cu = 2, 2 : 2 : 2 : 3$ を中心とし、それぞれが $\pm 5\%$ の範囲内で、かつ $0.3 \leq Pb \leq 0.4$ となる組成の粉末を充填する粉末として用いることを特徴としている。

BEST AVAILABLE COPY

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成比が $Bi+Pb: Sr: Ca: Cu = 2.2: 2: 2: 3$ を中心とし、それぞれ $\pm 5\%$ の範囲内で、かつ $0.3 \leq Pb \leq 0.4$ となる組成の粉末を金属シースに充填するステップと、前記粉末を充填した前記金属シースを塑性加工して線材化するステップと、この線材を1次熱処理するステップと、熱処理後の線材を塑性加工または押圧加工するステップと、加工後の線材を2次熱処理するステップとを備える、ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ビスマス系酸化物超電導材料は、110 K程度の高い臨界温度を有することが知られている。このようなビスマス系酸化物超電導材料を金属被覆して、塑性加工してテープ状に加工し、次いで熱処理することによって、高い臨界電流密度を有する線材が得られることが知られている。

【0003】特に、塑性加工と熱処理とを複数回繰返すことにより、臨界電流密度がさらに高められることが知られている。

【0004】また、ビスマス系酸化物超電導体には、臨界温度が110 Kのものと、臨界温度が80 Kおよび10 Kのものがあることが知られている。さらに、110 K相の超電導体を製造しようとするとき、非超電導相が一部において現れることも知られている。

【0005】ビスマス系酸化物超電導体において、上述した110 K相は、 Bi または $(Bi, Pb): Sr: Ca: Cu$ の組成比が $2: 2: 2: 3$ といわれている2223相を有しており、80 K相は、この組成比がほぼ $2: 2: 1: 2$ である2212相を有していることが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ビスマス系酸化物超電導体を、安価な液体窒素(77.3 K)を冷却媒体として、安定して使用するためには、臨界温度の高い110 K相である2223相をできるだけ多く生成させることが望ましい。

【0007】また、超電導体を線材として使用する場合には、高い臨界電流密度だけでなく、高い臨界電流を得る必要がある。

【0008】この発明の目的は、110 K相である2223相にできるだけ近い組成を用い、110 K相を得るときにできる非超電導相を少なくし、高い臨界電流密度と臨界電流を得ることのできる、ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法を提供することにある。

【0009】

10

【課題を解決するための手段】この発明の製造方法は、ビスマス系酸化物超電導体またはその原料の粉末を金属シースに充填するステップと、粉末を充填した金属シースを塑性加工して線材化するステップと、この線材を1次熱処理するステップと、熱処理後の線材を塑性加工または押圧加工するステップと、加工後の線材を2次熱処理するステップとを備えており、金属シースに充填する粉末として、組成比が $Bi+Pb: Sr: Ca: Cu = 2.2: 2: 2: 3$ を中心とし、それぞれ $\pm 5\%$ の範囲内で、かつ $0.3 \leq Pb \leq 0.4$ となる組成の粉末を用いることを特徴としている。

【0010】この発明において、1次熱処理の時間は、100~250時間であることが好ましい。また金属シースに充填される粉末は、最大粒径が $2.0 \mu m$ 以下であり、平均粒径が $1.0 \mu m$ 以下であることが好ましい。

20

【0011】また、この発明において金属シースに充填される粉末としてのビスマス系超電導体またはその原料は、一般的には、多結晶体または超電導相と非超電導相との集合体からなる。

【0012】この発明において用いられる金属シースの材質としては、ビスマス系酸化物超電導体と反応せず、かつ低抵抗の金属または合金が用いられることが好ましい。このようなものとして、銀もしくは銀合金が挙げられる。

【0013】

【発明の作用効果】本発明者らは、上記組成比の粉末を用いることにより、110 K相生成のための熱処理後において、非超電導相、主に $Ca-Cu-O$ 系の生成を少なくすることのできることを見出した。この発明は、この事実に基づくものである。

【0014】高い臨界電流密度を得るためには、高温相を粒成長させることが必要であり、金属シースには、主に Bi 系の低温相と非超電導相の集合体を充填する。このような集合体を用いることによって、熱処理後に高温相を生成させることができる。

【0015】一般的に Bi 系高温相は、 Ca や Cu を多めに配合するとできやすいことが知られている。そこで、従来は Ca を少し多めに配合して、高温相の生成をさせていた。しかしながら、高温相の成分比を分析により求めた結果、 $Bi+Pb: Sr: Ca: Cu = 2.18: 1.97: 1.95: 3: 3.00$ であることが分かり、この発明の組成比である、 $Bi+Pb: Sr: Ca: Cu = 2.2: 2: 2: 3$ が高温相の生成には妥当であることが分かった。

【0016】金属シースに充填する粉末は、最大粒径が $2.0 \mu m$ 以下であり、平均粒径が $1.0 \mu m$ 以下である微粉末が好ましいことが分かった。このような微粉末を用いることにより、反応を非常に活性化することができ、高温相を生成しやすくなるものと思われる。

50

3

【0017】この発明に従えば、110 K相の生成のための熱処理後において、非超電導相の生成を体積比で10%以下、大きさを2 μm 以下の厚み（マトリックスのa-b面方向）にすることができる。この結果、超電導相の割合が増えるとともに、熱処理の間の加工による欠陥発生を防止することができ、結晶成長を促進させることができる。したがって、この発明に従えば、高い臨界電流密度および臨界電流を有する超電導線材を製造することができる。

【0018】この発明において、1次熱処理の時間は、100時間以上が好ましい。これは、熱処理の時間が100時間未満であると、高温相の生成またはその粒成長が未完成の状態にあるからである。また熱処理時間は250時間以下であることが好ましい。これは250時間を越えると、異相の凝集が特性に影響を及ぼしてくるようになり、逆に臨界電流密度の低下を招くからである。

【0019】

【実施例】Bi:O₂、PbO、SrCO₃、CaCO₃、およびCuOの各粉末を、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.8:0.4:2.0:X:3.0 (X=1.8、2.0、または2.2)となる、3種類の組成比を持つものと、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.6:0.4:2.0:2.0:3.0の組成比を持つものとを秤量し、混合した。これらの試料を順に①～④と

4

した。次に、800℃で20時間熱処理を施した後、粉碎し、次いで860℃で2時間の熱処理を行ない、充填用粉末にした。

【0020】これらの得られた粉末を、それぞれ、最大粒径が2.0 μm 、平均粒径が1.0 μm となるように粉碎した。

【0021】その後、得られた粉末を、それぞれ、外径6.0mm、内径4.0mmの銅パイプに充填し、次いで、直径1.0mmになるまで伸線加工した。次にこの線材を、厚さ0.17mmになるまで圧延加工し、プレスを行なった。

【0022】その後、1次熱処理として、それぞれ845℃で50時間、100時間、150時間、200時間、250時間、および300時間の熱処理を行ない、その後再びプレスを行ない、2次熱処理として、840℃で、50時間の熱処理を行なった。

【0023】このようにして得られた各線材について、それぞれ、77.3 Kの温度下で、零磁場における臨界電流の測定を行なった。表1に、得られたJ_cおよびI_cの値を示す。表1において、上段の値はJ_cを示し、その単位は10⁴ A/cm²であり、下段はI_cを示し、その単位はAである。

【0024】

【表1】

BEST AVAILABLE COPY

	1 次 熱 処 理 温 度 8 4 5 ℃					
	50H	100H	150H	200H	250H	300H
①	1.0 12.6	1.8 22.8	2.2 27.8	2.3 29.1	2.1 26.5	1.8 24.0
②	1.5 19.2	3.5 44.9	3.9 50.5	3.8 48.7	3.6 46.1	2.9 37.2
③	2.5 31.9	2.7 34.5	2.0 25.5	1.5 19.2	1.1 14.1	0.9 24.3
④	2.3 30.3	2.0 26.3	1.7 22.4	1.6 19.8	1.2 15.8	0.9 11.9

【0025】表1の結果から明らかなように、この発明
 に従う酸化物超電導線材は、 J_c および I_c において優
 れていることが分かる。

BEST AVAILABLE COPY